

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

D4

**BEST AVAILABLE COPY**

PUBLICATION NUMBER : 05245138  
PUBLICATION DATE : 24-09-93

APPLICATION DATE : 03-03-92  
APPLICATION NUMBER : 04045394

APPLICANT : TERUMO CORP;

INVENTOR : MOCHIZUKI AKIRA;

INT.CL. : A61B 8/00 B01J 13/00 C08J 9/28 C08L 29/04 G01N 29/28

TITLE : PRODUCTION OF POLYVINYL ALCOHOL GEL FOR ULTRASONIC MEDIUM

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the process for easy and efficient production of a polyvinyl alcohol (PVA) gel for ultrasonic media without requiring freeze thawing by a simple method and device.

CONSTITUTION: This PVA gel is produced by the method of dissolving, under heating a PVA polymer having  $\geq 35$  degree of polymn. and  $\geq 90\%$  hydrolysis rate in at least one kind of the solvents selected from a group consisting of a polar solvent, a solvent mixture composed of a polar solvent and a poor solvent or a solvent mixture composed of a polar solvent and a non-solvent to prepare a liquid mixture, further allowing the liquid mixture to cool down to room temp., and immersing the soln. mixture into the poor solvent or non-solvent to form a precursor gel, then replacing the gel with water. As a result, the hydrous gel of the PVA polymer which does not require a freeze thawing treatment and has excellent thermal efficiency is easily produced.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

*new and use PVA  
in physical form and this  
is a gel for the  
ultrasonic*

⑤Int.Cl. ⑥日本分類  
C 08 f 29/26 25(1)C 131.1  
C 08 f 45/16 25(1)A 212.1  
A 01 k 85/00 8 A 212

⑦日本国特許庁

⑧特許出願公告

昭48-30462

特許公報 ⑨公告 昭和48年(1973)9月20日

発明の数 1

(全 3 頁)

19

⑩ポリビニールアルコール系ゲル状可塑物の製造方法

1

⑪特 願 昭45-17300  
⑫出 願 昭45(1970)2月28日  
⑬発明者 井上大成  
三鷹市下連雀2の14の9  
⑭出願人 株式会社クラレ  
倉敷市酒津1621  
⑮代理人 弁理士 本多堅

2

して用いる場合、釣針へのささり方、投餌後の餌の持久力などには何ら支障ないが、マグロはえなわの場合のようにあらかじめ釣針にこの人工餌料をさしたものと連続的に相当な速さで船を走らせるながら投餌して行く場合、釣針にさした人工餌料には釣針を介して長さ方向に2kg前後の引裂き応力が加わることが判明し、特願昭43-42144号により得られる可塑物ではこの引き裂き応力を耐えることができないことが判明した。

⑯すなわち特願昭43-42144号により得られる可塑物の引裂強度は製造条件によつても異なるが、およそ0.5-1.0kg/cmであり、人工餌料の厚さを通常適当とされる2cmとしてもなお不足するのである。

⑰本発明はPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液に短纖維を補強材として加え、これを冷凍処理することを特徴とするPVA系ゲル状可塑物の製造方法である。

⑱本発明により得られる可塑物は優れた耐水性、弾性、柔軟性および加工性を有し、さらにまた優れた引裂強度を有している。

⑲本発明による可塑物はあらかじめPVAまたはPVA誘導体の水溶液中に短纖維を均一に分散させ、これを金属またはプラスチックで作った一定の型に流し込んでそのまま-5℃以下で冷凍処理したのち常温空間または常温水中に放置し、凍結した水分を融解することにより得られる。

⑳冷凍処理温度は得られるPVA系可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に大きく影響する。冷凍処理温度が-5℃以下になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結し水分が総密化または結晶化したPVA系ミセル内にとどまりPVA系可塑物に優れた耐水性、弾性および柔軟性を付与し、また優れた加工性を付与することになる。冷凍処理温度が-5℃以上になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結しないのでPVA系可塑物に耐水性を付与しない。

#### 発明の詳細な説明

本発明はポリビニールアルコール(以下PVAと記す。)系ゲル状可塑物の製造方法に関するものであり、その目的とするところは優れた耐水性、弾性、柔軟性、加工性を有し、さらに優れた引裂強度を有するPVA系ゲル状可塑物を得るにある。

従来より耐水性を有するPVA系ゲル状可塑物を得る方法としてPVAと反応性を有する金属塩、またはアルデヒド化合物などのPVA架橋剤を添加してのち、光線照射または加熱処理する方法がある。しかしながらこれらの方法は添加剤や光線照射あるいは加熱処理などの後処理を必要とし経済的にかならずしも満足な方法とはいえないし、さらにまたこれらの方法によつて得られたPVA系可塑物は耐水性は良好であるが硬くまた弾性にとぼしくさらに加工性も悪いという欠点がある。

本発明者はさきにこれらの欠点を排除するため、PVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液を-5℃以下で冷凍処理することを特徴とするPVA系可塑物の製造方法を発明し、特願昭43-42144号として出願した。

しかしながらこうして得られたPVA系ゲル状可塑物は適度な弾性と耐水性をもつてゐるが引裂強度が不足するという欠点がある。

たとえばこのPVA系ゲル状可塑物をはねなわまたは一本釣漁法による場合の人工餌料の担体と

最も好ましい耐水性、柔軟性および弾性を得るために冷凍処理温度は-15~-50℃とくに-30℃以下である。

冷凍処理時間もPVA可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に影響する。通常10~50時間が好ましい。10時間以下では充分な耐水性、弾性および柔軟性が得られず、また50時間以上処理してもとくに目立つた効果は得られない。

本発明では凍結したものを融解し、また冷凍処理を繰返すこともできる。このような操作をとればPVA可塑物の組織はより緻密化し、耐水性、弾性および柔軟性とも向上する。

本発明に使用するPVAとは部分ケン化PVAまたは完全ケン化PVAであり、PVA誘導体とはビニルアルコールと他のモノマーとの共重合体である。またこれらのPVAまたはPVA誘導体は水溶性の範囲のものであればいずれも使用でき、分子中に水酸基の多いものは耐水性の大きいPVA可塑物が得られる。たとえば分子中の水酸基が99.9モル%の場合は50℃の温水にも耐えるPVA可塑物が得られる。また水酸基が90モル%以下の場合はとくに柔軟性の大きいPVA可塑物が得られる。使用するPVAまたはPVA誘導体の重合度は得られるPVA可塑物の物性よりも作業性に大きく影響する。重合度のあまり大きいものは水溶液の粘度が高すぎて金属などの注入などが滑らかでないし、さらに重合度のあまり小さいものは粘度が低すぎて扱いに不便である。したがつて通常重合度は500~2000の範囲のものが効果的であり好ましい。

PVAまたはその誘導体の水溶液濃度は得られ

るPVA系可塑物の柔軟性に影響する。5重量%以下の水溶液を使用すれば可塑剤などを添加してもジユロメーター硬度30度以下の極めて柔軟性に富むPVA系可塑物が得られる。また10重量%以上の水溶液を使用すれば多くの場合ジユロメーター硬度50度以上のPVA系可塑物が得られる。

通常温度は5~40重量%が適当である。

PVA系可塑物を得るにあたり着色を必要とする場合は水溶液の段階で好みの染料や顔料を添加することができる。また必要により充填剤、香料、脱臭剤、誘魚剤、可塑剤などを添加することもできる。

またPVA系水溶液中に硼酸、硼砂のようなPVAのゲル化剤を共存させればPVA系原料を変更しないで水溶液の粘度と流動性を調整することができる。

補強材として、使用する短纖維としてはどのような素材でもよいが、PVA系ゲル状可塑物との親和性のよい親水性素材たとえばレイヨン、ビニロンを使用した方が短纖維とPVA系ゲル状可塑物との接着力が大きく好ましい。また短纖維の纖維長さは5~30%が好ましく、5%以下ではほとんど効果が認められず、30%以上ではPVA系水溶液中への均一な分散が難しい。

PVA系水溶液に対する短纖維の添加量はPVA系物質の濃度にもよるが通常溶質の3%以上で効果が認められた。

次表に本発明の方法により得られるPVA系ゲル状可塑物の物性測定値を示す。

Sample (3)

特公 昭48-30462

rayon

polyvinyl alcohol

試料 項目	対照	本発明 試料1	本発明 試料2	本発明 試料3	本発明 試料4
① 成形方式	注型	注型	注型	注型	注型
② 処理 PVA濃度(重量%) (注1)	10	10	10	10	10
③ 短纖維の種類	レイヨン	レイヨン	ビニロン	ビニロン	ビニロン
④ の添加量 (PVAに対する重量%)	8	8	8	8	8
⑤ 繊維長(%)	8	16	8	16	8
⑥ 冷凍処理温度(℃)	-30	-30	-40	-30	-40
⑦ 冷凍時間	24	24	24	24	24
⑧ 物性 30°C水中溶解度(%)	0	0	0	0	0
⑨ 50°C "	0	0	0	0	0
⑩ ジユロメーター硬度	44	45	45	45	45
⑪ 反発弹性(%)	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
⑫ 引裂強度(kg) (注2)	1.1	1.9	3.2	2.0	3.1

注1) 使用したPVAの重合度は1750、ケン化度99.9モル%である。

注2) 引裂強度の測定方法: 厚さ2cm、幅3cm、長さ20cmの「短纖維補強型PVA系ゲル状可塑物の長さの方向の両先端より3.5cm幅方向の中心点に直径3%の鋼鉄製鉤針を通し両鉤針をアムスラー型引張り試験機のチャックに固定し20cm/minの速度で引張り破断した強度を引裂き強度とした。

表より本発明による可塑物は対照にくらべ引裂強度が著しく優れていることがわかる。

本発明による可塑物はこのように優れた性質を有するので種々の用途に使用できる。たとえば魚の合成餌や印刷ロール用素材に使用することができる。以下実施例により本発明をさらに説明する。

実施例

重合度1730、水酸基の含有量99.9モル%のPVA10%水溶液100部に、短纖維(レイヨン、繊維長16%)8部、フィッシュミール6部、魚油醸酵物2部、鱗片状アルミ粉3部、ブルー系顔料0.5部を添加し均一に分散したものをカタクチイワシ類似の金属製角型に流し込み、密封して-30°Cで24時間冷凍処理後凍結したまま30°Cの水中に2時間浸漬して凍結状態を解除し

てのち金型を開いて魚形に成型固定されたPVA系可塑物をとりだした。

このPVA系可塑物は活魚類似の外観と優れた弾性と柔軟性を有し、また30°Cの3%食塩水中に72時間浸漬したが全く変形崩壊など認められない優れた耐水性を有していた。また釣針のささり方、餌の持久力も申し分なく従来の活餌にかわるマグロ、カツオ用の合成餌として有用であることが確認された。

特許請求の範囲

1) ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体を主成分とする水溶液に短纖維を補強材として加え、これを-5°C以下で冷凍処理することを特徴とするポリビニルアルコール系ゲル状可塑物の製造方法。

① Type of Manufacturing

② Concentration of PVA  
(Weight %)

③ Variety of short fibers

④ Adding quantity of short fibers

(Weight % compare to PVA)

⑤ Length of fibers (m/m)

⑥ Treatment temperature on frozen. Temp. °C

⑦ Hours on Frozen  
(process)

⑧ Treatment (process) conditions

⑨ Dissolution ratio (%) in the water of 30°C

⑩

50°C

⑪ Gyro-meter Hardness

gyro

⑫ Repulsion strength (kg)  
(note 2)

⑬ Invention

⑭ Sample 1

SEIKO  
Dictionary  
SR 9700

英和 和英

English Japanese

(13) hydrolysis.

(14)

(15) Solvent ~~is~~ is main coagent water

with poly vinyl alcohol or poly vinyl derivative

Added short string as reinforcement

Freezing

under  $-5^{\circ}\text{C}$  condition of ~~freezing process~~

Manufacturing method of Polyvinyl alcohol  
gel plasticity

(16) short string is (rayon, length = 16 mm.)  
of fiber

(17) High value of tensile strength

(18) Process for ~~of~~ PVA gel plasticity

(19) Tensile strength. (kg)

⑤ Int. Cl. ⑤ 日本分類  
C 08 f 29/26 25(1) C 131.1  
C 08 f 45/16 25(1) A 212.1  
A 01 k 85/00 8 A 212

⑯ 日本国特許庁

- ⑪特許出願公告

昭48-30462

## 特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)9月20日

発明の数 1

(全 3 页)

15

## ⑤ポリビニールアルコール系ゲル状可塑物の製造方法

④特 願 昭45-17300  
④出 願 昭45(1970)2月28日  
④発明者 井上大成  
三鷹市下連雀2の14の9  
④出願人 株式会社クラレ  
倉敷市酒津1621  
④代理人 弁理士 松多堅

## 発明の詳細な説明

本発明はポリビニールアルコール(以下PVAと記す。)系ゲル状可塑物の製造方法に関するものであり、その目的とするところは優れた耐水性、弾性、柔軟性、加工性を有し、さらに優れた引裂強度を有するPVA系ゲル状可塑物を得るにある。

従来より耐水性を有するPVA系ゲル状可塑物を得る方法としてPVAと反応性を有する金属塩またはアルデヒド化合物などのPVA架橋剤を添加してのち、光線照射または加熱処理する方法がある。しかしながらこれらの方法は添加剤や光線照射あるいは加熱処理などの後処理を必要とし経済的にかならずしも満足な方法とはいえないし、さらにまたこれらの方針によって得られたPVA系可塑物は耐水性は良好であるが硬くまた弾性にとぼしくさらに加工性も悪いという欠点がある。

本発明者はさきにこれらの欠点を排除するため、  
PVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液  
を-5℃以下で冷凍処理することを特徴とする  
PVA系可塑物の製造方法を発明し、特願昭43-  
42144号として出願した。

しかしながらこうして得られたPVA系ゲル状可塑物は適度な弾性と耐水性をもつているが引裂強度が不足するという欠点がある。

たとえばこのPVA系ゲル状可塑物をはえなわまたは一本釣漁法による場合の人工餌料の担体と

して用いる場合、釣針へのささり方、投餌後の餌の持久力などには何ら支障ないが、マグロはえなわの場合のようにあらかじめ釣針にこの人工餌料をさしたものと連続的に相当な速さで船を走らせ

5 ながら投餌して行く場合、釣針にさした人工餌料には釣針を介して長さ方向に 2 kg 前後の引き裂き応力が加わることが判明し、特願昭 43-42144 号により得られる可塑物ではこの引き裂き応力を耐えることができないことが判明した。

10 すなわち特願昭43-42144号により得られる可塑物の引裂強度は製造条件によつても異なるが、およそ $0.5 - 1.0 \text{ kg/cm}$ であり、人工餌料の厚さを通常適當とされる $2\text{cm}$ としてもなお不足するのである。

15 本発明はPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液に短纖維を補強材として加え、これを冷凍処理することを特徴とするPVA系ゲル状可塑物の製造方法である。

本発明により得られる可塑物は優れた耐水性、  
20 弹性、柔軟性および加工性を有し、さらにまた優  
れた引裂強度を有している。

本発明による可塑物はあらかじめ PVA または  
PVA 誘導体の水溶液中に短纖維を均一に分散さ  
せ、これを金属性またはプラスチックで作った一定  
25 の型に流し込んでそのまま -5 ℃ 以下で冷凍処理  
したのち常温空間または常温水中に放置し、凍結  
した水分を融解することにより得られる。

冷凍処理温度は得られる PVA 系可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に大きく影響する。冷凍処理温度が  $-5^{\circ}\text{C}$  以下になると PVA または PVA

誘導体を主成分とする水溶液は凍結し水分が緻密化または結晶化したPVA系ミセル内にとどまりPVA系可塑物に優れた耐水性、弾性および柔軟性を付与し、また優れた加工性を付与することによ

35 なる。冷凍処理温度が $-5^{\circ}\text{C}$ 以上になるとPVAまたはPVA誘導体を主成分とする水溶液は凍結しないのでPVA系可塑物に耐水性を付与しない。

3

最も好ましい耐水性、柔軟性および弾性を得るための冷凍処理温度は-15~-50℃とくに-30℃以下である。

冷凍処理時間もPVA可塑物の耐水性、弾性および柔軟性に影響する。通常10~50時間が好ましい。10時間以下では充分な耐水性、弾性および柔軟性が得られず、また50時間以上処理してもとくに目立つた効果は得られない。

本発明では凍結したものを融解し、ふたび冷凍処理を繰返すこともできる。このような操作をとればPVA系可塑物の組織はより緻密化し、耐水性、弾性および柔軟性とも向上する。

本発明に使用するPVAとは部分ケン化PVAまたは完全ケン化PVAであり、PVA誘導体とはビニルアルコールと他のモノマーとの共重合体である。またこれらのPVAまたはPVA誘導体は水溶性の範囲のものであればいずれも使用でき、分子中に水酸基の多いものは耐水性の大きいPVA系可塑物が得られる。たとえば分子中の水酸基が99.9モル%の場合は50℃の温水にも耐える。PVA系可塑物が得られる。また水酸基が90モル%以下の場合はとくに柔軟性の大きいPVA系可塑物が得られる。使用するPVAまたはPVA誘導体の重合度は得られるPVA系可塑物の物性よりも作業性に大きく影響する。重合度のあまり大きいものは水溶液の粘度が高すぎて金属などへの注入などが滑らかでないし、さらに重合度のあまり小さいものは粘度が低すぎて扱いに不便である。したがつて通常重合度は500~2000の範囲のものが効果的であり好ましい。

PVAまたはその誘導体の水溶液濃度は得られ

4

るPVA系可塑物の柔軟性に影響する。5重量%以下の水溶液を使用すれば可塑剤などを添加しなくてもジユロメーター硬度30度以下の極めて柔軟性に富むPVA系可塑物が得られる。また10重量%以上の水溶液を使用すれば多くの場合ジユロメーター硬度50度以上のPVA系可塑物が得られる。

通常温度は5~40重量%が適当である。

PVA系可塑物を得るにあたり着色を必要とする場合は水溶液の段階で好みの染料や顔料を添加することができる。また必要により充填剤、香料、脱臭剤、誘魚剤、可塑剤などを添加することもできる。

またPVA系水溶液中に硼酸、硼砂のようなPVAのゲル化剤を共存させればPVA系原料を変更しないで水溶液の粘度と流動性を調整することもできる。

補強材として、使用する短纖維としてはどのような素材でもよいが、PVA系ゲル状可塑物との親和性のよい親水性素材たとえばレイヨン、ビニロンを使用した方が短纖維とPVA系ゲル状可塑物との接着力が大きく好ましい。また短纖維の纖維長さは5~30%が好ましく、5%以下ではほとんど効果が認められず、30%以上ではPVA系水溶液中への均一な分散が難しい。

PVA系水溶液に対する短纖維の添加量はPVA系物質の濃度にもよるが通常溶質の3%以上で効果が認められた。

次表に本発明の方法により得られるPVA系ゲル状可塑物の物性測定値を示す。

試 料		対 照	本発明 試料 1	本発明 試料 2	本発明 試料 3	本発明 試料 4
項 目						
処理条件	成形方式	注型	注型	注型	注型	注型
	PVA濃度(重量%) (注1)	10	10	10	10	10
	短繊維の種類	—	レイヨン	レイヨン	ビニロン	ビニロン
	" の添加量 (PVAに対する 重量%)	—	8	8	8	8
	繊維長(%)	—	8	16	8	16
	冷凍処理温度(℃)	-30	-30	-40	-30	-40
物性	冷凍時間	24	24	24	24	24
	30°C水中溶解度(%)	0	0	0	0	0
	50°C "	0	0	0	0	0
	ジュロメーター硬度	4.4	4.5	4.5	4.5	4.5
	反発弾性(%)	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
引裂強度(kg) (注2)	1.1	1.9	3.2	2.0	3.1	

注1) 使用したPVAの重合度は1750、ケン化度99.9モル%である。

注2) 引裂強度の測定方法: 厚さ2cm、幅3cm、長さ20cmの「短繊維補強型PVA系ゲル状可塑物の長さの方向の両先端より3.5cm幅方向の中心点に直径3%の鋼鉄製鉤針を通し両鉤針をアムスラー型引張り試験機のチャックに固定し20cm/minの速度で引張り破断した強度を引裂き強度とした。

表より本発明による可塑物は対照にくらべ引裂強度が著しく優れていることがわかる。

本発明による可塑物はこのように優れた性質を有するので種々の用途に使用できる。たとえば魚の合成餌や印刷ロール用素材に使用することができる。以下実施例により本発明をさらに説明する。実施例

重合度 1730、水酸基の含有量 99.9 モル% の PVA 10% 水溶液 100 部に、短纖維（レイヨン、纖維長 1.6%） 8 部、フィツシユミール 6 部、魚油酸醇物 2 部、鱗片状アルミ粉 3 部、ブルー系顔料 0.5 部を添加し均一に分散したものをカタクチイワシ類似の金属製魚型に流し込み、密封して -30℃ で 24 時間冷凍処理後凍結したまま 30℃ の水中に 2 時間浸漬して凍結状態を解除し

てのち金型を開いて魚形に成型固定されたPVA  
30%可塑物をとりだした。

このPVA系可塑物は活魚類似の外観と優れた弾性と柔軟性を有し、また30℃の3%食塩水中に72時間浸漬したが全く変形崩壊など認められない優れた耐水性を有していた。また釣針のささ

35 り方、餌の持久力も申し分なく従来の活餌にかわるマグロ、カツオ用の合成餌として有用であることが確認された。

⑤特許請求の範囲  
1 ポリビニルアルコールまたはポリビニルアル  
40 ゴール誘導体を主成分とする水溶液に短鎖維を補  
強材として加え、これを-5℃以下で冷凍処理す  
ることを特徴とするポリビニルアルコール系ゲル  
状可塑物の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**